

1/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00038922

METHOD OF MANUFACTURING FOAMED ACRYLIC FIBERS

PUB. NO.: 51-149922 [JP 51149922 A]

PUBLISHED: December 23, 1976 (19761223)

INVENTOR(s): SUGAYA RYOJI

YAMAGUCHI REIJI

IWASA TOSHIO

APPLICANT(s): ASAHI CHEM IND CO LTD [000003] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 50-072059 [JP 7572059]

FILED: June 16, 1975 (19750616)

INTL CLASS: [2] D01F-006/38; D01F-006/54

JAPIO CLASS: 15.1 (FIBERS -- Yarns & Ropes)

JOURNAL: Section: C, Section No. 10, Vol. 01, No. 29, Pg. 1646, March 28, 1977 (19770328)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain foamed acrylic fibers by high void content and uniformity by using an acrylic polymer containing specific unsaturated carboxylic acid ester.

?



特 許 願(2)

昭和50年6月16日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

アクリル系中空繊維の製造法

2. 発明者

静岡県浜松市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内 菅谷良治 (他2名)

3. 特許出願人

530-□□

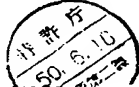
大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1
(003) 旭化成工業株式会社
取締役社長 宮崎 輝

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 願書副本 1通

出 上記に関する書類送付等一切の郵便料は下記にお願い致します。

〒100 東京都千代田区有楽町1-12
旭化成工業株式会社 特許部



明 細 書

1. 発明の名称

アクリル系中空繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

重合可能な不飽和カルボン酸のエステルにおいて、エステル基の少なくとも1つは一般式



$\text{R} \left(\text{CH}_2 \text{CHO} \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n$ (ただしRは炭素数6以上のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルフェノキシ基からなる群より選ばれた1員、mは0または小さな正の値、nは5以上の値)で示される基を有する化合物を0.1重量%以上含有するアクリロニトリル系重合体または混合重合体およびその溶剤よりなる紡糸原液に、水に対して難溶性または不溶性で95℃以下の沸点を有する化合物を、発泡剤として重合体に対して1~40重量%含有せしめ、水系凝固浴中へ湿式紡糸することとを特徴とするアクリル系中空繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリロニトリル系重合体を用いる湿

①9 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-149922

⑬公開日 昭51.(1976)12.23

⑮特願昭 50-72059

⑰出願日 昭50.(1975)6.16

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

656147

⑫日本分類

42 024

⑬ Int. Cl²

D01F 6/38

D01F 6/54

式紡糸法によつて工業的生産性に優れかつ繊維に均質な空洞を有するアクリル系中空繊維を製造する方法に関するものである。

従来より湿式紡糸法によりアクリル系中空繊維を製造する場合には特殊な構造を有する紡糸口金を使用する方法、紡糸原液中に発泡剤を分散して紡糸し、凝固した膨潤ゲル状糸において発泡剤を発泡させる方法、あるいは上記紡糸原液中に界面活性剤を併用する方法等が知られている。

しかし上記の特殊な構造を有する紡糸口金を用いて中空繊維を製造する場合には、紡糸口金に糸束体の内部に不活性気体を送入するための非常に複雑な構造を必要とし、更にそのために紡糸口金の孔数を増加することは著しく困難であつて、生産性が低い憾があつた。

また紡糸原液中に発泡剤を分散させる方法では、一般に発泡剤の分散が不均一で紡糸原液移送の際、配管内上部に発泡剤が凝集存在して紡糸の操業性を著しく困難とし、為に得られる繊維束中に空洞のない繊維が大部分を占める等中空繊維として満

足できるものではなかつた。

更に上記紡糸原液中に界面活性剤を併用することにより発泡剤の分散性を向上させ紡糸原液中での発泡剤の凝集を防止し、得られる繊維束中の中空繊維の割合を向上させる方法では、界面活性剤の凝固浴、水洗浴、延伸浴への溶出を生じ、凝固浴中への溶出は溶剤回収の困難性をまねきた水洗延伸浴中への溶出は、工場排水中のCOD（化学的酸素要求量）増加とつながり、いずれも工業的生産に際して大きな問題となるものである。

本発明者らは前述のごとき従来法にみられる諸欠点を改良するべく鋭意研究した結果、ついに本発明を完成し、所期の目的を達するに至つた。

即ち本発明は、重合可能な不飽和カルボン酸のエステルにおいて、エステル基の少なくとも一つ



は一般式 $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CHO})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ （ただし、Rは炭素数6以上のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルフエノキシ基からなる群よりえらばれた一員、mは0または小さな正の値、nは5以上の

飽和カルボン酸のエステルである。かかる不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることができる。そしてエステルにおいてエステル基の少なくとも一つは、一般式



$\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CHO})_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ （ただしRは炭素数6以上のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルフエノキシ基からなる群よりえらばれた一員、mは0または小さな正の値、nは5以上の値）で示される基を有する前記不飽和カルボン酸のエステルであることを特徴とする。

上記Rにおいて炭素数は6以上が必要であり炭素数が6未満では、本発明に必要な界面活性能力が不十分である。Rの具体例としてはヘプタロキシ基、オクタロキシ基、ノニルオキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等のアルコキシ基、オクタロイル基、ラウロイル基、カプリロイル基、ミリスチロイル基、セチルロイル基、ステアロイル基等のアシロキシ基及びノニルフエ

ノキシ基、ラウリルフエノキシ基、セチルフエノキシ基等のアルキルフエノキシ基等があげられる。エチレンオキシド単位の付加モル数は5以上であることが好しく、これによつて本発明に必要な界面活性能力が発揮されるものであり、5未満では不十分である。また場合によつてはエチレンオキシドに少量のプロピレンオキシドを含むものを使用し融点の降下や親水性と疎水性のバランスをコントロールすることもできる。

本発明方法によれば、(1)紡糸口金として通常のものが使用出来るため孔数の減少による生産性低下がない、(2)発泡剤の分散が均一で経時安定性であり原液移送の操作性にすぐれる、(3)界面活性剤の凝固浴水、水洗浴、延伸浴への溶出がなく溶剤回収が容易であるとともに工場排水中への流出によるCODの増加の恐れがない、等の工業的生産性にすぐれかつ均質な空洞を有するアクリル系中空繊維を製造することができる。

本発明において用いる化合物は、重合可能な不

飽和カルボン酸のエステルである。かかる不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることができる。そしてエステルにおいてエステル基の少なくとも一つは、一般式

本発明の化合物を、含有するアクリロニトリル系重合体または混合重合体は本発明の化合物とアクリロニトリルとの二元共重合体あるいは更に第三モノマー等を含む三元系ないしは四元系以上の共重合体あるいは上記モノマーの組合せからなる共重合体と通常のアクリロニトリル系共重合体とを組合せた混合共重合体であり、いずれの場合においても、本発明の化合物が全重合体に対して0.1重量%以上好しくは1重量%以上含有されていることが必要であり、0.1重量%未満では、本発明に必要な界面活性能力が不十分である。ま

た全重合体中の本発明化合物の量が35重量%をこえると得られる繊維の物性の劣化特に染色堅牢度の低下が生じる。

本発明の化合物を含有するアクリロニトリル系重合体においては、アクリロニトリルを30重量%以上含有させることが必要である。アクリロニトリルが30重量%未満では該重合体の重合度が低くなり凝固浴への溶出の面から好しくない。

また第三モノマーとしては例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び上記スルホン酸の塩等、従来より知られている化合物を言う。

ここで使用される通常のアクリロニトリル系共重合体とはアクリロニトリル単独重合体又はアクリロニトリルを60重量%以上含有するアクリロニトリル系共重合体を意味する。

また本発明の重合体の製造法は溶液重合、水系

スラリー重合など必要に応じていかなる方法を使用してもよい。

溶媒としては、重合体を溶解しうるものであれば、いかなる溶媒をも使用することが可能である。

例えば硝酸、硫酸の如き無機酸類あるいは塩化亜鉛、ロダンソーダの如き無機塩類あるいはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネートの如き有機化合物またはこれらの1種または2種以上の混合物などがあげられるが、特に硝酸を用いた場合その効果は顕著である。

紡糸原液中の本発明の重合体または混合重合体の濃度は7~30重量%が望ましく粘度は20~1000ポイズが用いられるが中空の発生を良くするためには50~850ポイズが好しい。

紡糸原液に添加する発泡剤としては凝固浴の温度で水に難溶性又は不溶性で95℃以下の沸点を有する無機又は有機の揮発性物質を使用する。例えば空気、窒素、二酸化炭素、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ペンゼン、シク

ロヘキサン、シクロヘキサジエン、シクロペンタン、ジメチルブタン、ジメチルフラン、エチルエーテル、二硫化炭素、四塩化炭素、塩化ブチル、塩化プロピオン、塩化プロピル、塩化アリル、塩化イソアミル、塩化ビニリデン等をあげることができる。

紡糸原液中に本発明の発泡剤を導入する時期は少くとも原液が紡糸ノズルから吐出される以前であれば、いかなる時期であつても効果は認められる。発泡剤の添加量は紡糸原液中の全重合体に対して1~40重量%であり特に2~30重量%が好しい。発泡剤の添加量が1重量%未満の場合得られる繊維の中空の度合が充分でなくまた40重量%を超える場合は紡糸性が著しく低下し好しくない。紡糸原液中に分散された発泡剤粒子の大きさは直径10μ以下特に5μ程度が大ききとするのが好しく粒子が大きすぎる場合には紡糸性の低下あるいは延伸時における切断等が生じ好しくない。

上記の如くして調整された本発明の紡糸原液に

おいては、発泡剤の分散が均一であるとともに経時安定性にすぐれ、原液移送は長期間に渡り安定して行なえるものである。

本発明における水系凝固浴としては、水を30重量%以上好しくは40重量%以上含むものが発泡剤との非相溶性の点から好適である。また水系凝固浴の温度は50℃以下好しくは40℃以下が適当で、50℃より高温の場合には良好な中空繊維を得ることは困難である。

上記の如く、本発明の発泡剤を分散せしめたアクリロニトリル系重合体または混合重合体よりなる紡糸原液を水系凝固浴中へ紡糸した繊維は、ついで常法に従つて水洗延伸されるが、本発明の中空化は凝固、水洗、延伸等における糸条が膨潤ゲル状態にある間に糸条体が発泡剤の沸点以上の温度に加熱され発泡剤が蒸発気化することにより空洞を発生し形成するものである。

本発明紡糸原液の上記繊維化の工程において、分散させた発泡剤の凝固浴、水洗浴及び延伸浴への溶出は、界面活性剤を紡糸原液へ添加した場合

に比べ、本発明方法の方が格段に少い。従つて各処理浴の濁りも認められず、環境汚染も著しく少ないものである。

ついで本発明の繊維は乾燥、油剤処理及び弛緩熱処理される。

かくして得られた繊維は微細な細長い空洞を繊維全体にわたつてほぼ均一に有する中空繊維である。

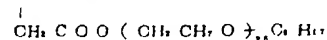
以下実施例をあげて本発明を説明する。実施例中の％は重量で表したものである。また凝固浴へ溶出した炭素量の測定は次の方法によつた。

即ち所定時間紡糸した凝固浴液を採取しこれを減圧濃縮し更に乾固させる。該乾固物をクロム濃酸混液からなる分解液を用いて分解し、発生する炭酸ガスをアルカリ液に吸収し定量する。該定量値を延紡糸されたアクリロニトリル系共重合体量に対する重量％で表示する。

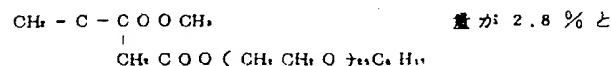
実施例 1

アクリロニトリル（以下AN）／アクリル酸メチル（以下MA）／メタリルスルホン酸ソーダ

（以下MAS）＝90.5／9／0.5からなるアクリロニトリル系共重合体を67％硝酸水溶液に溶解した原液に発泡剤としてヘキサン20％を混合したもの（A原液）および同量のヘキサンと界面活性剤としてポリオキシエチレン（オキシエチレン付加モル数70）ステアリルエーテル2.8％を混合したもの（B原液）および同量のヘキサンと



／MAS＝59.7／40／0.3からなるアクリロニトリル系重合体を該化合物



なる如く混合したもの（C原液）をおのおの均一分散液として重合体濃度14％の紡糸原液を得る。

該原液を孔径0.08mm、孔数200ホールの紡糸口金を用いて0℃の30％硝酸水溶液からなる凝固浴中へ吐出し次いで水洗浴で十分水洗した後沸騰水よりなる延伸浴中でヘキサンを蒸発気化させるとともに7倍の延伸を行つた。

該実験を長期にわたり継続して行い次の測定を行つた。

(1) 紡糸原液中の発泡剤粒子の分散状態

A, B, C各原液について光学顕微鏡で観察したヘキサン粒子の分散状態を図1に示すが明らかに本発明の原液Cは粒子径の小さい側に分布し界面活性剤を添加した原液Bと同等な分散性を示している。10μ以下の粒子径で分散している発泡剤は著しく安定性がよく粒子の成長による粗大化は無視し得る。

(2) 紡糸安定性と凝固浴、水洗浴及び延伸浴への溶出状態

A原液を用いた紡糸においては紡糸開始18時間目には、紡糸配管内上部に発泡剤の凝集が認められ、紡糸口金を出る原液に脈流が生じ断延伸が不可能となり次いで26時間目には紡糸の糸立てが困難となつた。

B原液を用いた紡糸においては紡糸開始24時間頃から凝固浴の濁り及び水洗浴、延伸浴の泡立ちが認められ約36時間目には上記した濁りも泡

立ちも著しく顕著となつた。

C原液を用いた紡糸においては紡糸開始96時間目においても何らの変化も認められず安定して紡糸することが出来た。

ちなみに各原液を用いた紡糸における紡糸開始24時間目の凝固浴中へ溶出した炭素量の測定を行つた結果は、A原液0.002％、B原液0.012％、C原液0.002％であり、B原液の場合は凝固浴、水洗浴及び延伸浴等への溶出が顕著であることが裏付けされた。

(3) 中空繊維の横断面

上記実験で得られた紡糸開始12時間目の延伸糸を乾燥し更に120℃の飽和水蒸気中で熱弛緩処理して得られた繊維の横断面を顕微鏡で観察した結果を図2に示す。

図2よりA原液より得られた繊維は中空度が不十分であるのに比べC原液より得られた繊維は、繊維全体にわたつて細長い空洞を均一に有していることが解る。

以上の実施例から明らかなように本発明によれ

5 前記以外の発明者

静岡県富士市駿島2番地の1

旭化成工業株式会社内

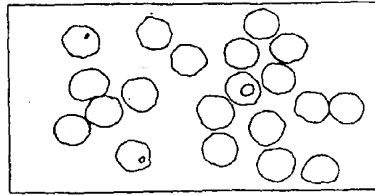
同上

山口 裕 治

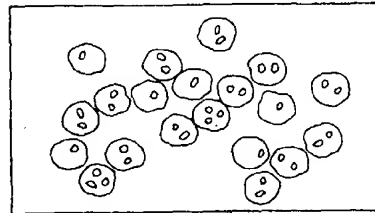
岩 佐 舜 夫

図 2

A 原液から紡糸
した繊維



B 原液から紡糸
した繊維



C 原液から紡糸
した繊維

